

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公 開 特 許 公 報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平10-130861

(43) 公開日 平成10年(1998) 5 月19日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

F I

C 2 3 C 22/53

C 2 3 C 22/53

B 0 5 D 7/14

B 0 5 D 7/14

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平8-284314

(22) 出願日 平成 8 年(1996)10月25日

(71) 出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区臨浜町 1 丁目 3 番18号

(72) 発明者 梶田 富男

兵庫県加古川市金沢町 1 番地 株式会社神  
戸製鋼所加古川製鉄所内

(72) 発明者 中元 忠繁

兵庫県加古川市金沢町 1 番地 株式会社神  
戸製鋼所加古川製鉄所内

(74) 代理人 弁理士 小谷 悦司 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 表面処理金属板

(57) 【要約】

【課題】 耐疵付き性及び深絞り性に優れた樹脂皮膜塗装金属板であり、しかも耐食性及び塗装性に優れた表面処理金属板を提供する。

【解決手段】 ケイ酸アルカリ金属塩、或いはケイ酸アルカリ金属塩とケイ酸コロイドを含み更に有機樹脂及び固形潤滑剤を含む皮膜が形成された表面処理金属板において、上記ケイ酸アルカリ金属塩としてケイ酸リチウムを用いると共に、上記皮膜中における ( L i 原子 / S i 原子 ) 比を 0 . 2 ~ 0 . 6 とする。上記皮膜中における有機樹脂含有量は、 0 . 5 ~ 1 0 . 0 重量%とすることが好ましく、皮膜中における固形潤滑剤の含有量は 0 . 2 5 ~ 2 . 0 重量%、該固形潤滑剤の粒径は 0 . 1 ~ 1 . 0 μ m とすることが望ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ酸アルカリ金属塩、或いはケイ酸アルカリ金属塩とケイ酸コロイドを含み更に有機樹脂及び固形潤滑剤を含む皮膜が形成された表面処理金属板において、

上記ケイ酸アルカリ金属塩がケイ酸リチウムであると共に、上記皮膜中における(Li原子/Si原子)比が0.2~0.6であることを特徴とする表面処理金属板。

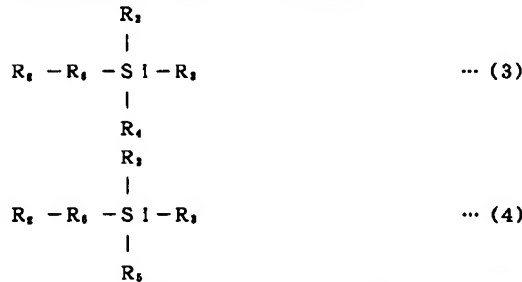
【請求項2】 皮膜中における有機樹脂含有量が0.5~10.0重量%である請求項1に記載の表面処理金属板。

【請求項3】 皮膜中における固形潤滑剤の含有量が0.25~2.0重量%であると共に、該固形潤滑剤の粒径が0.1~1.0μmである請求項1または2に記載の表面処理金属板。



(R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>；低級アルキル基、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>；低級アルコキシ基)

【請求項8】 シランカップリング剤が下記(3)式ま



(R<sub>0</sub>；グリシドキシ基、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>；低級アルコキシ基、R<sub>5</sub>；低級アルキル基、R<sub>6</sub>；低級アルキレン基)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、深絞り性に優れた表面処理金属板に関し、特に家庭用電気製品の部品、例えばオーディオシャーシ類や、コンピューターケース、ビデオケース、モーターケース、プーリー等の深絞り製品に好適な表面処理金属板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】家庭用電気製品の部品に用いられる材料

載の表面処理金属板。

【請求項4】 ケイ酸アルカリ金属塩及び／又はケイ酸コロイドに不純物として含まれるNa及び／又はKの含有量が皮膜中において合計1.0重量%以下である請求項1~3のいずれかに記載の表面処理金属板。

【請求項5】 皮膜の付着量がSi換算で0.025~0.5g/m<sup>2</sup>である請求項1~4のいずれかに記載の表面処理金属板。

【請求項6】 上記皮膜中にシランカップリング剤が1.0~10.0重量%含有される請求項1~5のいずれかに記載の表面処理金属板。

【請求項7】 シランカップリング剤が下記(1)式または(2)式で表されるシランカップリング剤よりなる群から選択される1種以上である請求項6に記載の表面処理金属板。

または(4)式で表されるシランカップリング剤からなる群より選択される1種以上である請求項6に記載の表面処理金属板。

としては、電気Znめっき鋼板及び溶融Znめっき鋼板等のZn系めっき鋼板や、より一層の耐食性及び塗装性の向上を目的として、該Znめっき鋼板上にクロメート処理やりん酸塩処理等の化成処理を施した無機系表面処理鋼板が多く用いられている。

【0003】これらの無機系表面処理鋼板は、鋼板メーカーよりコイル材またはシート材の状態で製品として出荷され、ユーザーにて各種の加工が施される。但し、これらの表面処理鋼板は、表面が硬い無機質の皮膜で形成されているため、搬送用の台と接触したり、或いは曲げ加工時に金属製の型と擦れ合うことにより鋼板表面に擦り疵等が発生することがある。鋼板表面の疵付きは、製

品の外観及び皮膜性能を損ない商品価値を劣化させる。

【0004】そこで、クロメート処理が施された表面処理鋼板に、有機樹脂皮膜を形成した樹脂塗装鋼板（特開昭58-153785号公報、特開昭58-177476号公報等）が提案されている。この樹脂塗装鋼板の場合、表面が樹脂皮膜により被覆されている為、耐疵付き性に対しては効果が認められる。しかしながら、モーターケース等の様に深絞り加工が施される部品の場合には、金型との間で激しい摺動摩擦が生じるため、摺動面の樹脂皮膜が剥離して黒変する黒化現象が発生し、製品外観を著しく損なうと共に、その黒化物が他の設備等に付着して別の不具合を派生するという問題があった。

【0005】このような樹脂塗装鋼板が有する上記問題を解決するために、樹脂皮膜として、無機高分子化合物及び固形潤滑剤を有する皮膜が形成された潤滑鋼板（特開平6-57442号公報）や、更に水性樹脂を有する皮膜が形成された潤滑鋼板（特開平6-57441号公報）が提案されている。これらの無機高分子をベースとした皮膜処理鋼板は、耐疵付き性及び深絞り加工時の皮膜の黒化物の発生については改善効果が認められる。しかしながら鋼板へ溶液を塗布する際に、はじき等の塗布欠陥が発生する場合があること及び皮膜の透水性が高いことから、黒点状の錆びや白錆が発生し易く、また塗装を行った場合の塗膜の密着性に劣る等の欠点を有していた。即ち、耐疵付き性及び深絞り性は改善されるものの、耐食性及び塗装性の点では問題を有していた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に着目してなされたものであって、耐疵付き性及び深絞り性に優れる樹脂皮膜塗装金属板であり、しかも耐食性及び塗装性に優れる表面処理金属板を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決した本発明とは、ケイ酸アルカリ金属塩、或いはケイ酸アルカリ金属塩とケイ酸コロイドを含み更に有機樹脂及び固形潤滑剤を含む皮膜が形成された表面処理金属板において、上記ケイ酸アルカリ金属塩がケイ酸リチウムであると共に、上記皮膜中における（Li原子/Si原子）比（以下、Li/Si比という）が0.2～0.6であることを要旨とするものである。

【0008】上記皮膜中における有機樹脂含有量は、0.5～10.0重量%とすることが好ましく、皮膜中における固形潤滑剤の含有量は0.25～2.0重量%、該固形潤滑剤の粒径は0.1～1.0 $\mu$ mとすることが望ましい。

【0009】尚、ケイ酸アルカリ金属塩に不純物として存在するNa及び/又はKの含有量は、合計1.0重量%以下とすることが推奨され、皮膜の付着量はSi換算で0.025～0.5g/m<sup>2</sup>であることが望ましい。

更に、上記皮膜中にシランカップリング剤を1.0～10.0重量%含有させれば、塗装性（二次密着性）と印刷性の向上を図ることが可能である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明者らは、深絞り性に優れる樹脂皮膜塗装金属板であって、耐食性及び塗装性に優れる表面処理金属板を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、皮膜の主成分であるケイ酸金属塩としてケイ酸リチウムを選択し、且つ上記皮膜中におけるLi/Si比を特定範囲内に制御することにより、優れた深絞り性を確保したままで耐食性及び塗装性にも優れる皮膜を形成できることを見出し、本発明に想到した。

【0011】Li/Si比が小さ過ぎる場合には、皮膜の造膜性が低下して、金属板に塗布してもはじかれ易くなり、密着性に優れた皮膜が形成できないので、耐食性が劣化すると共に疵がつき易くなる。従ってLi/Si比は0.2以上とすることが必要である。一方、Li/Si比が大き過ぎる場合には、塗装を行った場合の塗膜密着性が劣化する。従って、Li/Si比は0.6以下とすることが必要である。このように、本発明では、ケイ酸リチウム水溶液のLi/Si比またはケイ酸リチウム水溶液とケイ酸コロイドの混合物におけるLi/Si比を0.2～0.6とすることが必要であり、0.2～0.4の範囲であればより好ましい。

【0012】本発明の表面処理金属板において、有機樹脂は皮膜の造膜性及び耐食性の改善を目的として添加される。皮膜中に存在させる有機樹脂の種類としては、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂等が好ましい樹脂として例示できる。

【0013】上記有機樹脂の含有量が0.5%未満の場合には、有機樹脂添加による皮膜造膜性及び耐食性の改善効果が十分でない。一方有機樹脂の含有量が10.0%より多い場合には、深絞り加工を行うことにより摺動面の樹脂が剥離して黒変する黒化現象が発生し易くなり、加工後の外観を劣化させる。従って、本発明において有機樹脂の含有量は、0.5～10.0%と規定した。尚、2.0%以上、7.0%以下であると好ましい。

【0014】固形潤滑剤は、皮膜の潤滑性改善により皮膜の疵付きを防止し、加工時の皮膜の損傷を低減することを目的として添加される。本発明に用いることのできる固形潤滑剤としては、ポリエチレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、酸化ポリプロピレンワックス、カルナバワックス、パラフィンワックス、モンタンワックス、ライスワックス、テフロンワックス、2硫化モリブデン、2硫化炭素、グラファイト等が例示でき、これらの固形潤滑剤の中から1種又は2種以上を任意に選択すればよい。処理液中での分散状態や潤滑性能を考慮すると、ワックスタイプの潤滑剤を用いて、水分分散型ワック

スの状態で塗布液中に添加することが推奨される。

【0015】上記固形潤滑剤の添加量が0.25%より少ない場合には、潤滑性の改善効果が十分に得られない。一方2.0%より多い場合には、皮膜の耐食性及び塗装性が劣化する。従って、本発明では皮膜中に含まれる固形潤滑剤の添加量を0.25~2.0%とすることが必要である。

【0016】更に、上記固形潤滑剤はその粒径が0.1~1.0 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。その理由は、固形潤滑剤の粒径が0.1 $\mu\text{m}$ より小さい場合には、皮膜中に潤滑剤が埋もれてしまい満足できる性能が十分得られず、一方1.0 $\mu\text{m}$ より大きい場合には、処理液中における固形潤滑剤の均一分散性及び液安定性が劣化して鋼板へ均一に塗布することができなくなるからである。

【0017】本発明において皮膜を形成する目的で塗布される溶液は、上記Si/Si比で0.2~0.6を満足するものであればケイ酸リチウム水溶液単独でもよく、或いはケイ酸リチウム水溶液とケイ酸コロイドの混合溶液を用いてもよく、これに有機樹脂と固形潤滑剤を添加することにより得ることができる。

【0018】従って本発明による表面処理金属板を製造するにあたっては、ケイ酸リチウム水溶液または、ケイ酸リチウム水溶液とケイ酸コロイドの混合物を金属板の表面に塗布して乾燥すれば、微細なシリカ粒子の強固な乾燥ゲルからなるガラス質の皮膜を金属板表面に形成することができる。

【0019】ケイ酸リチウムは市販のリチウムシリケートを用いればよく、またケイ酸コロイドについても市販品のコロイダルシリカやコロイドゾルを用いればよいが、市販品のケイ酸コロイドには一般的に不純物としてケイ酸ナトリウムやケイ酸カリウムが含有されている。ケイ酸ナトリウム及びケイ酸カリウムは塗布時における塗布液と鋼板との濡れ性を悪化させ、乾燥して皮膜を形成した時に、得られた皮膜に欠陥が生じ、耐食性及び密着性が低下する原因となる。従って、皮膜中に含まれるNa及び/又はKの含有量は合計で1.0%以下に制御することが望ましい。

【0020】また、金属板の表面に形成する皮膜の付着量は、Siの重量で、0.025%~0.5g/m<sup>2</sup>の範囲であることが好ましい。皮膜付着量がSi換算で0.025g/m<sup>2</sup>よりも少ない時は、強靱で硬いガラス質の皮膜を得ることができず、十分な耐食性と深絞り加工性が得られない。一方、皮膜付着量がSi換算で0.5g/m<sup>2</sup>より多い場合には、皮膜のアース性及び塗装性が劣化する。

【0021】尚、本発明は塗布液の塗布方法により限定されるものではなく、ロールコーター法、ナイフコーター法、スプレー法等の公知の塗布方法の中から任意に選択すればよい。

【0022】本発明に係る皮膜を形成する下地の素材は

特に限定されず、鋼板以外にも例えばアルミ板、アルミ合金板、ステンレス鋼板、チタン板等の金属板の使用も可能である。但し、上記皮膜形成時における素材との密着性を考慮すると、Zn又はZn合金めっき鋼板にクロメート処理やりん酸塩処理等の化成処理を施したもの等が好ましく用いられる。

【0023】特に、上記Zn又はZn合金めっき鋼板に施す化成処理としては、耐食性の観点から、クロメート処理を施したZn又はZn合金めっき鋼板が最も好ましい。その際のクロメート皮膜の付着量は耐食性の観点から、Cr付着量として10mg/m<sup>2</sup>以上であることが好ましく、一方Cr付着量の上限は、皮膜との密着性の観点から100mg/m<sup>2</sup>とすることが好ましい。尚、クロメート処理を施す方法としては、水洗型（反応型）クロメート処理、塗布型クロメート処理、電解クロメート処理等の方法があるが、特に限定するものではなく、任意の方法で行えば良い。

【0024】以上の通り、本発明によれば、耐疵付き性及び深絞り性に優れた皮膜塗装金属板であって、耐食性及び塗装性に優れた表面処理金属板を提供することができる。

【0025】更に、家電製品等の部品では、塗装以外にもシルク印刷等による文字や図等の印刷が行われることが一般的であり、これらの用途では印刷後の文字または線等ににじみやはじきが生じることなく、鮮明に印刷されることが要求される。このように表面処理金属板に印刷性が要求される場合には、本発明に係る皮膜中にシランカップリング剤を含有させることが推奨される。

【0026】また、シランカップリング剤を含有させることにより塗装後の密着性（一次密着性）のみならず、塗装後に沸騰水に浸漬した後の塗膜密着性（二次密着性）も向上させることが可能である。このようなシランカップリング剤が有する塗膜密着性の改善機構については完全に解明されたわけではないが、シリコンに結合するアルコキシ基が水溶液中で加水分解することによりアルコール基とシラノール基が生成し、生成したシラノール基が塗装後の塗膜との結合力を強めるためと推定される。

【0027】シランカップリング剤においてシリコンに結合しているアルコキシ基に関しては、塗膜密着性の改善効果が、アルコキシ基の加水分解により生成するシラノール基によるものと推定されることから、加水分解可能なメトキシ基やエトキシ基等の低級アルコキシ基であることが好ましい。その中でも特に加水分解後の生成するアルコールが皮膜の造膜性に悪影響を与えることを考慮すると、アルコキシ基は加水分解により生成するアルコールの沸点が低いメトキシ基であることがより好ましい。

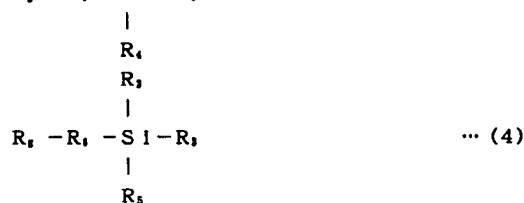
【0028】シランカップリング剤としては、下記（1）式または下記（2）式で示される一般的なシラン

カップリング剤を用いることができる。



( $R_1$ 、 $R_5$ ：低級アルキル基、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ ：低級アルコキシ基)

【0029】上述の通り本発明は、含有させるシランカップリング剤の種類を限定するものではないが、水溶液



( $R_0$ ：グリシドキシ基、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ ：低級アルコキシ基、 $R_5$ ：低級アルキル基、 $R_6$ ：低級アルキレン基)

【0030】尚、シランカップリング剤の含有量が1.0%よりも少ない場合には、塗膜の密着性の改善効果が不充分であり、塗装後の塗膜密着性、特に二次密着性及び印刷性に優れた鋼板が得られず、一方10.0%よりも多い場合には、塗膜密着性、特に二次密着性の改善効果が飽和すると共に、形成される皮膜が脆くなり加工性に悪影響を与えることとなるので、シランカップリング剤の含有量は1.0～10.0%とすることが推奨される。

【0031】上述した様に、シランカップリング剤は塗装後の塗膜の二次密着性及び印刷性の改善に著しい効果を示すが、シランカップリング剤の添加のみで十分な印刷性及び塗装性が得られるわけではなく、主体とするケイ酸アルカリ金属塩としてケイ酸リチウムを選択し、皮膜中のLi/Si比を制御すると共に、ケイ酸アルカリ金属塩中に含まれるNa及びKの含有量を最適化することにより、はじめて塗装後の一次密着性、二次密着性及び印刷性に優れた表面処理金属板が得られるものである。

【0032】以下、本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の主旨に徴して設計変更することは

中での分散性や相溶性等の観点からは、下記(3)式または(4)式に示すような末端にグリシドキシ基を有するシランカップリング剤を用いることが好ましい。

いずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0033】

【実施例】

実施例1

まず処理液中のLi/Si比が耐食性、耐疵付き性、濡れ性及び塗装性に与える影響を調べることを目的として以下の実験を行った。金風板としては、クロメート処理を施した電気Znめっき鋼板(Zn付着量20g/m<sup>2</sup>、Cr付着量20mg/m<sup>2</sup>、板厚0.8mm)を用いた。ケイ酸リチウムとケイ酸コロイドの混合溶液中に、ウレタン系樹脂5重量%及び粒径0.6μmの水分散型ポリエチレンワックス粒子1.5重量%を添加した塗布液を、塗布乾燥後のSi重量にて0.2g/m<sup>2</sup>となる様に絞りロールにて上記原板の表面に塗布し、板温80℃で乾燥させて、ガラス質の皮膜を形成して、表面処理鋼板を製造した。尚、上記混合溶液は、ケイ酸リチウムとケイ酸コロイドの配合量を調節することによって、Li/Si比が0～1.0の範囲であるNo.1～12の試験片を得た。

【0034】これらの試験片について、以下の様にして耐食性、耐疵付き性、濡れ性及び塗装性試験を行った。

(i) 耐食性試験

JIS Z2371に準じて塩水噴霧試験を実施し、100時間後の白錆の発生面積により耐食性を評価した。評価基準は以下に示す。

- ◎：白錆なし  
○：白錆5%未満  
△：白錆5%以上10%未満  
×：白錆10%以上。

## 【0035】(ii)耐疵付き性試験

表面性試験装置(HEIDON社製)を用いて、供試材を2枚重ねにし、相互の摺動によるすり傷を発生させ、目視により疵付き性を評価した(◎：極めて良い、○：良い、△：悪い、×：極めて悪い)。尚、上記2枚重ねの供試材のうち、上側のものは寸法10mm×10mmとし、摺動時の荷重は1kgとした。

## 【0036】(iii)濡れ性試験

塗布液を絞りロールで鋼板上に塗布し、乾燥後の表面のはじきを目視で観察して、評価した(◎：極めて良い、○：良い、△：悪い、×：極めて悪い)。

## 【0037】(iv)塗装性試験

得られた皮膜処理鋼板にメラミン系塗料を膜厚20μmにてスプレー塗布した後、150℃で30分間焼きつけた後、カッターナイフで1mm柵目の基盤目100柵を入れ、これにテープ剥離試験を実施して、塗膜の残存柵目数にて塗膜密着性を評価した。夫々の混合溶液のLi/Si比と試験結果を表1に示す。

## 【0038】

【表1】

区分	No	Li/Si比	耐食性	耐疵付き性	濡れ性	残存柵目数 (塗装性)
本 発 明 例	1	0.2	○	◎	○	100
	2	0.3	○	◎	○	100
	3	0.35	○	◎	◎	100
	4	0.4	○	◎	◎	100
	5	0.45	◎	◎	◎	100
	6	0.5	◎	◎	◎	96
	7	0.6	◎	◎	◎	98
比 較 例	8	0.0	×	△	×	95
	9	0.05	×	△	×	97
	10	0.1	△	○	×	100
	11	0.7	◎	◎	◎	20
	12	1.0	◎	◎	◎	20

【0039】Li/Si比：0.2～0.6を満足する本発明例No. 1～7は、耐食性、耐疵付き性、濡れ性及び塗装性の全てに優れている。一方Li/Si比が小さ過ぎる比較例No. 8～10では、耐食性、耐疵付き性及び濡れ性が乏しく、Li/Si比が大き過ぎる比較例No. 11、12は塗装性に劣っている。

## 【0040】実施例2

次に、処理液中の有機樹脂の含有量と得られる表面処理鋼板の性質との関係を調べた。ケイ酸リチウムとケイ酸コロイドの混合物であって、Li/Si比が0.4である混合溶液中に、ウレタン系樹脂を0～15重量%の範囲で含有させ、さらに粒径0.6μmの水分散型ポリエチレンワックス粒子1.0重量%を添加して処理液を調

整した塗布液を用いたこと以外は、実施例1と同様にし、No. 13～24の表面処理鋼板を得た。これらの表面処理鋼板について、実施例1と同様に耐食性試験、濡れ性試験、塗装性試験を行うと共に、以下の方法により深絞り加工性試験を実施した。

## 【0041】(v) 深絞り加工性試験

80トンのクランクプレス装置を用いて、単発のプレス試験を実施して、成形後の成形品の摺動面の型かじり及び黒化現象(耐黒化性)について、目視で評価して、深絞り加工性とした(◎：極めて良い、○：良い、△：悪い、×：極めて悪い)。結果は、表2に示す。

## 【0042】

【表2】

区分	No	有機樹脂の 含有量 (重量%)	耐食性	濡れ性	塗装性	深絞り加工性	
					残存析目数	型かじり	黒化現象
本 発 明 例	13	0.5	○	○	100	○	○
	14	1.0	○	○	100	○	○
	15	2.0	○	○	100	○	○
	16	3.0	○	○	100	○	○
	17	5.0	○	○	100	○	○
	18	7.5	○	○	100	○	○
	19	10.0	○	○	100	○	○
比 較 例	20	0.0	△	△	82	△	○
	21	0.1	△	△	80	△	○
	22	0.2	△	△	100	○	○
	23	12.0	○	○	100	○	×
	24	15.0	○	○	100	○	×

【0043】有機樹脂の含有量が0.5～10.0重量%である本発明例No. 13～19は、耐食性、濡れ性、塗装性及び深絞り加工性の全てに優れている。一方有機樹脂の含有量が少な過ぎる比較例No. 20～22は、耐食性、濡れ性、塗装性及び深絞り加工性のいずれかも劣っており、有機樹脂の含有量が多過ぎる比較例No. 23、24では、深絞り加工時に黒化現象が発生した。

#### 【0044】実施例3

次に、処理液中の固形潤滑剤の含有量及び粒径と得られる表面処理鋼板の性質との関係を調べた。ケイ酸リチウムとケイ酸コロイドの混合物であって、Li/Si比が0.4である混合溶液中に、ウレタン系樹脂5重量%と、粒径の異なる水分散型ポリエチレンワックス粒子を

0～10重量%の範囲で添加して処理液を調整した塗布液を用いたこと以外は、実施例1と同様にしてNo. 25～39の表面処理鋼板を得た。これらの表面処理鋼板について、実施例1、2と同様にして耐食性試験、塗装性試験、深絞り加工性試験を行うと共に、以下に示す方法により、動摩擦係数を測定した。

#### 【0045】(vi)動摩擦係数測定方法

摺動試験装置を用いて、加圧力46kgf/cm<sup>2</sup>、引き抜き速度300mm/分にて試験を実施した時の引き抜き荷重を測定し、引き抜き荷重から動摩擦係数を測定した。尚、動摩擦係数は両面同時に測定したが、測定結果は両面の平均値を示した。結果は、表3に示す。

#### 【0046】

【表3】

区分	No	固形潤滑剤		耐食性	塗装性	深絞り加工性		動摩擦係数
		含有量(wt%)	粒径 $\mu\text{m}$		残存析目数	型かじり	黒化現象	
本 発 明 例	25	0.25	0.6	○	100	○	○	0.25
	26	0.5	0.6	○	100	○	○	0.21
	27	1.0	0.6	○	100	○	○	0.16
	28	1.25	0.6	○	100	○	○	0.14
	29	1.5	0.6	○	100	○	○	0.13
	30	2.0	0.6	○	100	○	○	0.10
	31	2.5	0.6	○	100	○	○	0.09
比 較 例	32	0.0	0.6	○	100	×	△	0.58
	33	0.1	0.6	○	100	×	△	0.50
	34	3.0	0.6	×	60	○	○	0.08
	35	5.0	0.6	×	52	○	○	0.08
	36	10.0	0.6	×	36	○	○	0.07
	37	1.0	0.05	○	100	×	×	0.48
	38	1.5	2.0	△	80	○	×	0.12
	39	1.0	3.0	分散不可	—	—	—	—

【0047】処理液中の固形潤滑剤の含有量が0.25～2.0重量%であり、その粒径が0.1～1.0 $\mu\text{m}$ である本発明例No. 25～31は、耐食性、塗装性及び深絞り加工性の全てに優れていて、動摩擦係数も小さい。

【0048】一方固形潤滑剤の含有量が少な過ぎる比較例No. 32及び33は、深絞り加工性が乏しく、固形潤滑剤の含有量が多過ぎる比較例No. 34～36は耐食性及び塗装性が劣っている。また固形潤滑剤の粒径が小さ過ぎる比較例No. 37は、深絞り加工性に乏しい。

と共に動摩摺係数が大きく、固形潤滑剤の粒径が大き過ぎる比較例No. 38は耐食性、塗装性及び深絞り加工性に劣り、固形潤滑剤の粒径が $3.0\mu\text{m}$ の比較例No. 39では溶液中に固形潤滑剤の分散ができなかった。

#### 【0049】実施例4

次に、処理液中のNa及び／又はKの含有量と得られる表面処理鋼板の性質との関係を調べた。ケイ酸リチウムとケイ酸コロイドの混合物であって、Li/Si比が

0.4である混合溶液中に、ケイ酸ナトリウム及び／又はケイ酸カリウムをNa及び／又はKの含有量で0～3.0重量%の範囲で変化させて添加したこと以外は、実施例1と同様にして、No. 40～46の表面処理鋼板を得た。これらの表面処理鋼板について、実施例1、2と同様にして耐食性試験、濡れ性試験、深絞り加工性試験を行った。結果は、表4に示す。

#### 【0050】

【表4】

区分	No	Na, Kの含有量(重量%)	耐食性	濡れ性	深絞り加工性	
					型かじり	黒化現象
本発明例	40	0.1	○	○	○	○
	41	0.3	○	○	○	○
	42	0.5	○	○	○	○
	43	0.75	○	○	○	○
比較例	44	1.5	△	△	○	○
	45	2.0	×	×	○	○
	46	3.0	×	×	○	△

【0051】Na及び／又はKの含有量が1.0重量%以下の本発明例No. 40～43は、耐食性、濡れ性及び深絞り加工性の全てに優れている。一方Na及び／又はKの含有量が1.0重量%を超える比較例No. 44～46は、耐食性及び濡れ性に劣っている。

#### 【0052】実施例5

次に、皮膜の付着量と得られる表面処理鋼板の性質との関係を調べた。ケイ酸リチウムとケイ酸コロイドの混合物であって、Li/Si比が0.4である混合溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にして得た塗布液を、塗布乾燥後のSi重量にて0.015～2.0g/m<sup>2</sup>となる様に実施例1と同様の方法で塗布して乾燥させ、N

o. 47～56の表面処理鋼板を得た。

【0053】これらの表面処理鋼板について、実施例1、2と同様にして耐食性試験及び深絞り加工性試験を行うと共に、表面抵抗をテスターにて測定して、アース性を以下の様に評価した。

◎：50Ω未満

○：50Ω以上100Ω未満

△：100Ω以上200Ω未満

×：200Ω以上

結果は表5に示す。

#### 【0054】

【表5】

区分	No	Si付着量(g/m <sup>2</sup> )	耐食性	深絞り加工性		アース性
				型かじり	黒化現象	
本発明例	47	0.025	○	○	○	◎
	48	0.05	○	○	○	◎
	49	0.1	○	○	○	◎
	50	0.2	○	○	○	◎
	51	0.3	○	○	○	○
	52	0.5	○	○	○	○
比較例	53	0.015	×	×	×	◎
	54	0.7	○	○	○	△
	55	1.0	○	○	○	×
	56	2.0	○	△	△	×

【0055】Si付着量が0.025～0.5g/m<sup>2</sup>の範囲を満足する本発明例No. 47～52は、耐食性、深絞り加工性及びアース性の全てに優れている。一方Si付着量が少な過ぎる比較例No. 53は、耐食性及び深絞り加工性に乏しく、Si付着量が多過ぎる比較例No. 54～56はアース性に劣っている。以下に示

す実施例6～11は、前記シランカップリング剤を添加した場合の表面処理金属板の特性を調べることが目的として行ったものである。

#### 【0056】実施例6

シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを5.0重量%含有させたこと以外



は、実施例1と同様にしてLi/Si比が0～1.0の範囲にあるNo. 101～112の試験片を得た。これらの試験片について、前述の方法により、耐食性、耐疵付き性、濡れ性、塗装性（一次密着性）を調べる試験を行うと共に、以下の方法により塗装性（二次密着性）及び印刷性を調べた。

【0057】(vi) 塗装性試験（二次密着性）

塗装後の各試験片を沸水に1時間浸漬後、1時間常温で放置した後、一次密着性と同様の方法で塗膜残存率を測定し、以下の基準により二次密着性の評価を行った。

○：塗膜残存率 100%

○：塗膜残存率 80%以上 100%未満

△：塗膜残存率 40%以上 80%未満

×：塗膜残存率 40%未満。

【0058】(viii)印刷性試験

得られた銅板にシルクスクリーン印刷により、0.2mm、0.5mm、1.0mmの線を印刷し、印刷後の各線の鮮映性を目視にて評価した。尚、印刷にはエボキシ系塗料を使用して、焼付条件は40℃×20分間とし、はじきやにじみがないものは◎と評価し、若干のにじみは見られるものの特に問題のないレベルにあるものを○、はじきやにじみがあるものを△、はじきやにじみが著しいものを×と評価した。夫々の混合溶液のLi/Si比と試験結果を表6に示す。

【0059】

【表6】

区分	No.	Li/Si比	耐食性	耐疵付き性	濡れ性	塗装性		印刷性
						一次密着性	二次密着性	
本発明例	101	0.20	○	◎	○	◎	◎	◎
	102	0.25	○	◎	○	◎	◎	◎
	103	0.30	○	◎	○	◎	◎	◎
	104	0.40	○	◎	○	◎	◎	◎
	105	0.50	○	◎	○	◎	◎	◎
	106	0.60	○	◎	○	○	○	◎
比較例	107	0.00	×	△	×	○	○	○
	108	0.05	×	△	×	○	○	○
	109	0.10	△	△	×	○	○	○
	110	0.70	○	◎	○	×	×	△
	111	0.80	○	◎	○	×	×	×
	112	1.00	○	◎	○	×	×	×

【0060】本発明例No. 101～106は、耐食性、耐疵付き性、濡れ性、塗装性及び印刷性の全てに優れている。一方、Li/Si比が小さ過ぎる比較例No. 107～109は、耐食性、耐疵付き性及び濡れ性がいずれも劣っており、Li/Si比が大き過ぎる比較例No. 110～112は塗装性及び印刷性に劣っている。

【0061】実施例7

シランカップリング剤としてア－グリシドキシプロピルトリメトキシシランを5.0重量%添加したこと以外は、実施例2と同様にしてウレタン系樹脂を0～15重量%の範囲で含有量を変化させ、処理液中の有機樹脂の含有量と得られる表面処理銅板の性質の関係を調べた。結果は表7に示す。

【0062】

【表7】

区分	No.	有機樹脂の含有量(重量%)	耐食性	濡れ性	塗装性		深絞り加工性	
					一次密着性	二次密着性	型かじり	黒化現象
本発明例	113	0.5	○	○	○	○	○	○
	114	1.0	○	○	○	○	○	○
	115	2.0	○	○	○	○	○	○
	116	3.0	○	○	○	○	○	○
	117	5.0	○	○	○	○	○	○
	118	7.5	○	○	○	○	○	○
	119	10.0	○	○	○	○	○	○
比較例	120	0.0	△	△	○	○	△	○
	121	0.1	△	△	○	○	△	○
	122	0.2	△	△	○	○	○	○
	123	12.0	○	○	○	○	○	×
	124	15.0	○	○	○	○	○	×

【0063】有機樹脂の含有量が0.5～10.0重量

%を満足する本発明例No. 113～119は、耐食

性、濡れ性、塗装性、深絞り加工性のいずれにも優れている。有機樹脂の含有量が少な過ぎる比較例No. 120～122は、耐食性及び濡れ性に劣り、有機樹脂が含有量が多過ぎる比較例No. 123及び124では、深絞り加工時に黒化現象が発生した。

#### 【0064】実施例8

シランカップリング剤としてァーグリシドキシプロピル

トリメトキシシランを5.0重量%添加したこと以外は、実施例3と同様にして、処理液中の固形潤滑剤の含有量及び粒径と得られる表面処理鋼板の性質との関係を調べた。結果は、表8に示す。

#### 【0065】

#### 【表8】

区分	No.	固形潤滑剤		耐食性	塗装性		印刷性	深絞り加工性	
		含有量 (重量%)	粒径 ( $\mu\text{m}$ )		一次 密着性	二次 密着性		型かじり	黒化現象
本 発 明 例	125	0.25	0.6	○	○	○	○	○	○
	126	0.5	0.6	○	○	○	○	○	○
	127	1.0	0.6	○	○	○	○	○	○
	128	1.25	0.6	○	○	○	○	○	○
	129	1.5	0.6	○	○	○	○	○	○
	130	2.0	0.6	○	○	○	○	○	○
	131	2.5	0.6	○	○	○	○	○	○
比 較 例	132	0.0	0.6	○	○	○	○	×	△
	133	0.1	0.6	○	○	○	○	×	△
	134	3.0	0.6	×	△	△	○	○	○
	135	5.0	0.6	×	△	△	○	○	○
	136	10.0	0.6	×	×	×	△	○	○
	137	1.0	0.05	○	○	○	○	×	×
	138	1.5	2.0	△	○	○	○	○	×
	139	1.0	3.0	—	分散不可	—	—	—	—

【0066】処理液中の固形潤滑剤の含有量が0.25～2.0重量%であり、その粒径が0.1～1.0 $\mu\text{m}$ である本発明例No. 125～131は、耐食性、塗装性、印刷性及び深絞り加工性の全てに優れている。一方固形潤滑剤の含有量が少な過ぎる比較例No. 132及び133は、深絞り加工性が乏しく、固形潤滑剤の含有量が多過ぎるNo. 134～136は耐食性及び塗装性が劣っている。また固形潤滑剤の粒径が0.1～1.0 $\mu\text{m}$ を満足しない比較例No. 137及び138は深絞り加工性に劣り、固形潤滑剤の粒径が3.0 $\mu\text{m}$ の比較

例No. 139では溶液中に固形潤滑剤の分散ができなかった。

#### 【0067】実施例9

シランカップリング剤としてァーグリシドキシプロピルトリメトキシシランを5.0重量%含有させたこと以外は、実施例4と同様にして、処理液中のNa及び/又はKの含有量と得られる表面処理鋼板の性質との関係を調べた。結果は、表9に示す。

#### 【0068】

#### 【表9】

区分	No.	Na, Kの 含有量 (重量%)	耐食性	濡れ性	深絞り加工性		印刷性
					型かじり	黒化現象	
本 発 明 例	140	0.1	○	○	○	○	○
	141	0.3	○	○	○	○	○
	142	0.5	○	○	○	○	○
	143	0.75	○	○	○	○	○
比 較 例	144	1.5	△	△	○	○	△
	145	2.0	×	×	○	○	×
	146	3.0	×	×	○	△	×

【0069】Na及び/又はKの含有量が1.0重量%以下の本発明例No. 140～143は、耐食性、濡れ性、深絞り加工性及び印刷性の全てに優れている。一方Na及び/又はKの含有量が1.0重量%を超える比較例No. 144～146は、耐食性、濡れ性及び印刷性

に劣っている。

#### 【0070】実施例10

次に、処理液中のシランカップリング剤の含有量と表面処理鋼板の性質の関係を調べた。Li/Si比を0.4とし、粒径0.6 $\mu\text{m}$ の水分散型ポリエチレンワックス

粒子の含有量を1.0重量%とし、更に下記の表10に示すシランカップリング剤を0～15.0重量%含有させたこと以外は、実施例1と同様にして試験片No. 147～159を作製し、前述の方法により、深絞り加工

性及び塗装性を調べた。

【0071】

【表10】

区分	No.	シランカップリング剤		深絞り加工性 (耐型かじり)	塗装性	
		種類	含有量 (重量%)		一次 密着性	二次 密着性
本 発 明 例	147	a	1.0	○	○	○
	148	a	3.0	○	○	○
	149	a	5.0	○	○	○
	150	a	8.0	○	○	○
	151	a	10.0	○	○	○
	152	b	5.0	○	○	○
	153	c	5.0	○	○	○
	154	d	5.0	○	○	○
比 較 例	155	無添加	0	○	○	×
	156	a	0.5	○	○	△
	157	a	11.0	△	○	○
	158	a	15.0	×	○	○
	159	a	20.0	×	○	○

\* 表中におけるシランカップリング剤の種類

a: γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

b: γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン

c: β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン

d: γ-アミノプロピルトリエトキシシラン

【0072】シランカップリング剤を1.0～10.0重量%の範囲で含有させた本発明例No. 147～154は、深絞り加工性及び塗装性のいずれにも優れている。一方シランカップリング剤の含有量が少な過ぎる比較例No. 155、156は二次密着性に乏しく、シランカップリング剤の含有量が多過ぎる比較例No. 157～159は深絞り加工時に型かじりが発生した。

【0073】実施例11

シランカップリング剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを5.0重量%含有させたこと以外は、実施例5と同様にして、ガラス質の皮膜の付着量と得られる表面処理鋼板の性質との関係を調べた。結果は表11に示す。

【0074】

【表11】

区分	No.	Si付着量 (g/m <sup>2</sup> )	耐食性	深絞り加工性		アース性
				型かじり	黒化現象	
本 発 明 例	160	0.025	○	○	○	○
	161	0.05	○	○	○	○
	162	0.1	○	○	○	○
	163	0.2	○	○	○	○
	164	0.3	○	○	○	○
	165	0.5	○	○	○	○
比 較 例	166	0.015	×	×	×	○
	167	0.7	○	○	○	△
	168	1.0	○	○	○	×
	169	2.0	○	△	△	×

【0075】Si付着量が0.025～0.5g/m<sup>2</sup>の範囲を満足する本発明例No. 160～165は、耐食性、深絞り加工性及びアース性の全てに優れている。一方Si付着量が少な過ぎる比較例No. 166は、耐食性及び深絞り加工性に乏しく、Si付着量が多過ぎる比較例No. 167～169はアース性に劣っている。

【0076】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されているので、耐疵付き性及び深絞り性に優れる樹脂皮膜塗装金属板であって、耐食性及び塗装性に優れる表面処理金属板を提供できることとなった。また、更に上記特性に加えて二次密着性及び印刷性にも優れた表面処理金属板の提供も可能となった。